

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 805 152 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

05.11.1997 Patentblatt 1997/45

(51) Int. Cl.⁶ C07D 295/10, C07D 295/12,

C07D 265/28, C07D 241/04,

C07D 211/14

(21) Anmeldenummer: 97810255.6

(22) Anmeldetag: 24.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 03.05.1996 CH 1138/96

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

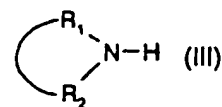
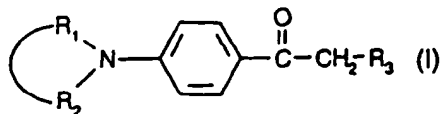
(72) Erfinder:

- Hüsler, Rinaldo
3184 Wünnewil (CH)
- Schwabe, Rudolf
3076 Worb (CH)
- Luisoli, Reto
4434 Hölstein (CH)

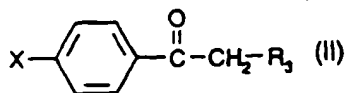
(54) Cyclisches Amin substituiertes Phenyl-alkyl-Keton und Verfahren zu dessen Herstellung

(57) Neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

mit einem cyclischen Amin der Formel III



durch Aminolyse eines p-Halogenphenylalkylketons der Formel II



in Wasser bei einer Temperatur von mindestens 130°C in welchen Formeln X ein Halogenatom bedeutet und R₁, R₂ und R₃ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, sowie die neuen Verbindungen der Formel I und deren Verwendung zur Herstellung von Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

EP 0 805 152 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, mit cyclischem Amin substituierte Phenyl-alkyl-Ketone, ein neues Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, sowie eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend derartige Photoinitiatoren

In der EP-B-0294 561 sind α -Aminoacetophenone offenbart, welche als Photoinitiatoren verwendet werden. Hergestellt werden diese Verbindungen durch eine Reihe von Verfahrensschritten, welche im Falle von aromatischen Aminen immer von einem Derivat eines p-Fluorphenylalkylen-1-on ausgehen, wobei in der letzten Synthesestufe das p-ständige Fluor durch eine Aminogruppe ausgetauscht wird. Dieser Austausch erfolgt in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, in Gegenwart von Kaliumcarbonat.

Aufgabe der Erfindung war es u.a. einerseits Reaktionen zu entwickeln, welche Fluoraromaten vermeiden, da diese ökologisch problematisch sind, eine unerwünschte Beseitigung der Abfälle verursachen und gegenüber Aminen, wegen ihrer vergleichsweise hohen Reaktivität, empfindlich sind, und andererseits von organischen Lösungsmitteln wegzukommen, da ein Arbeiten in diesen zu mehr oder weniger dunkel gefärbten Produkten mit Nebenprodukten führt, d.h. einerseits weniger reine Produkte und geringere Ausbeuten erhalten werden.

Die aus der Literatur bekannten Verfahren, wonach in einem Alkylphenylketon mit p-ständigem Halogen, vor allem Fluor oder Chlor, im Phenylkern das Halogen gegen einen Aminrest ausgetauscht wird, arbeiten:

a) in einem organischen Lösungsmittel (z.B. EP-B-0138754, Umsetzung von 1-(4-Fluorphenyl)-2-methylpropanon-1 mit Piperidin in Dimethylsulfoxid; CH 200 365, Umsetzung von p-Chlorstearcphenon mit Dimethylamin in Ethanol in Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator; T. Iyata, Y. Isogami, J. Toyoda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64(1)42-49 (1991), Umsetzung von Chloracetophenon mit Pyrrolidin in Tetrahydrofuran unter Anwendung extrem hoher Drucke (7.2 Kbar); J. Org. Chem. 31(7), 2319-21 (1966), Umsetzung von 1-(4-Fluorphenyl)-propan-1-on mit alicyclischen Aminen, wie Piperidin, in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, oder

b) ohne Lösungsmittel (z.B. G. Kresze und H. Goetz, Chem. Berichte 90, 2161, 2174 (1957)), Umsetzung von p-Bromacetophenon mit Piperidin unter Rückfluss mit Ausbeuten an 1-(4-piperidinophenyl)-ethanon von 19 %; oder

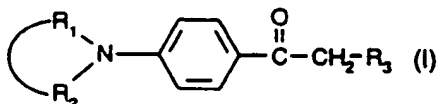
c) in Wasser (z.B.: T. Lundstedt, P. Thoren, R. Carlson, Acta Chemica Scand. B 38, 1984 No. 8 S. 717-719; Umsetzung von p-Chloracetophenon mit Dimethylamin unter Druck in Wasser; US-A-1'946'058, Umsetzung von p-Chloracetophenon mit wässrigem Ammoniak in Wasser unter Druck in Gegenwart von Kupferoxid als Katalysator JP 73-40404, Umsetzung von p-Chloracetophenon mit Mono- oder Dialkylaminen in Wasser unter Druck in Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator) wo einerseits Explosionen auftraten und andererseits die Ausbeuten unter 80 % liegen.

Es wurde nun gefunden, dass überraschenderweise unter bestimmten Voraussetzungen eine Reaktion von p-Halogenphenylalkylketonen, vor allem den entsprechenden p-Brom- und p-Chlorverbindungen, mit Aminen, vor allem cyclischen Aminen, in Wasser sehr selektiv und gut mit hohen Ausbeuten verläuft.

Derartige Phenyl-alkyl-ketone, welche in p-Stellung im Phenylkern durch ein cyclisches Amin substituiert sind, und zudem in α -Stellung zur Ketogruppe eine freie Methylengruppe besitzen sind nur wenig bekannt; verwiesen wird z.B. auf die EP-B-0'138'754 (2-Methyl-1(4-piperidinophenyl)-propanon-1); CH 200365 (p-Dimethylaminostearophenon, wobei anstelle des Dimethylaminorestes gemäss Beschreibung auch Piperidin möglich ist, ohne aber ein konkretes Beispiel zu geben); G. Kresze und H. Goetz, Chem. Berichte 90, 2161, 2174 (1957), (1-(4-Piperidinophenyl)-ethanon); T. Iyata, Y. Isogami, J. Toyoda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64(1), 42-49 (1991), (1-(4-Pyrrolidon)acetophenon); und J. Org. Chem. 31(7), 2319-21 (1966), (1-(4-Piperidinophenyl)-propanon-1).

Die Erfindung, und gleichzeitig die Lösung der gestellten Aufgabe, betrifft nun sowohl neue mit cyclischem Amin p-substituierte Phenyl-alkyl-ketone, welche u.a. als neue Zwischenprodukte zur Herstellung von bestimmten Photoinitiatoren verwendet werden können, als auch ein neues Verfahren zur Herstellung dieser Zwischenprodukte

Bei den neuen, erfindungsgemässen, mit cyclischem Amin p-substituierten Phenyl-alkyl-Ketonen handelt es sich um Verbindungen der Formel (I)



worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann.

R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, und

R_4 Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_3 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl, wobei wenn R_1 und R_2 zusammen unsubstituiertes Tetramethylen bedeuten, R_3 nicht unsubstituiertes C_5 -Alkyl bedeutet.

Bedeutet R_1 und R_2 zusammen einen C_3 - C_{20} -Alkylrest so handelt es sich, durch den Einschluss des N-Atoms, um ein heterocyclisches Ringsystem. Dieses N-heterocyclische Ringsystem kann zudem noch unterbrochen sein durch ein oder mehrere weitere Heteroatome wie -O-, -S- und/oder -N(R_4)-Gruppen und es kann zudem noch ein- oder mehrmals substituiert sein.

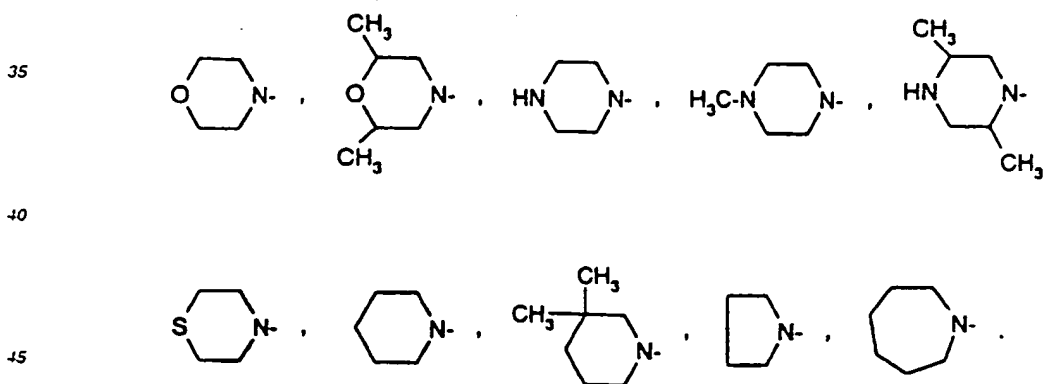
Als C_3 - C_{20} -Alkylreste kommen sowohl unverzweigte als auch verzweigte Alkylreste in Betracht und als Substituenten z.B. Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxymethyl, C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, -COO(C_1 - C_4 -Alkyl) oder auch Phenyl.

Unverzweigte oder verzweigte C_3 - C_{20} -Alkylreste sind beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Deca-, Dodeca- oder Octadecamethylen, und 2,2-Dimethyltrimethylen oder 1,3,3-Trimethyltetramethylen.

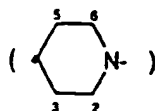
Durch Sauerstoff, Schwefel oder -N(R_4)-unterbrochenes C_3 - C_{20} -Alkyl kann ein- oder mehrfach unterbrochen sein und bedeutet beispielsweise:

-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH(CH₃)-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)₃-O-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)₄-O-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-NH-(CH₂-CH₂-O)₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-N(CH₃)-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-NH-CH(CH₃)-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-(NH-CH₂-CH₂)₂-NH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-(NH-CH₂-CH₂)₄-NH-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂- oder
 -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-.

Es handelt sich bei R_1 und R_2 unter Einschluss des N-Atoms beispielsweise um folgende heterocyclischen Reste:



Sofern es sich beim heterocyclischen Rest um ein 6-Ringsystem handelt, darf dieses in 6-Stellung



nicht substituiert sein.

Bevorzugt ist ein 6-Ringsystem, vor allem Morphinol.

Bedeutet R_3 einen unsubstituierten oder substituierten C_2 - C_{20} -Alkylrest, so kann auch dieser unverzweigt oder verzweigt sein. Beispielsweise handelt es sich um folgende Alkylreste: Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Isopropyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2,2,4,4-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Isodecyl, 1-Methylundecyl oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl.

Diese C_2 - C_{20} -Alkylreste können ferner noch ein- oder mehrmals substituiert sein, z.B. durch Cyclohexyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Phenoxy.

Es handelt sich dann beispielsweise um die R_3 -Reste: 2-Methoxyethyl, 3-Butoxypropyl, 2-Isopropoxyethyl, 4-Phenoxybutyl, 2-Phenylethyl oder 3-Phenylpropyl.

Besonders bevorzugte R_3 Alkylreste sind unsubstituierte, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vor allem solche mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Ethyl oder Propyl.

Bedeutet R_4 C_1 - C_3 -Alkyl so kann dieses unverzweigt oder verzweigt sein, z.B. handelt es sich um Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl.

Bedeutet R_4 C_3 - C_5 -Alkenyl so handelt es sich um unverzweigtes oder verzweigtes Alkenyl wie beispielsweise um Propenyl, Allyl, Butenyl wie 2-Butenyl, 3-Butenyl und Isobutenyl, und um Pentenyl wie n-2,4-Pentadienyl.

Bedeutet R_4 C_7 - C_9 -Phenylalkyl so handelt es sich z.B. um Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl.

Bedeutet R_4 C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl, so handelt es sich z.B. um 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder um 2-Hydroxyisobutyl.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeutet R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, Allyl, Benzyl oder C_2 - C_3 -Hydroxyalkyl und vor allem Wasserstoff oder Methyl.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel I worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unsubstituiertes oder durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxymethyl, C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl) oder Phenyl substituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N (R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann.

R_3 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl und R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl,

vor allem solche Verbindungen worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_4 - C_{12} -Alkyl, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann.

R_3 C_2 - C_{10} -Alkyl, und

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, Allyl, Benzyl oder C_2 - C_3 -Hydroxyalkyl,

oder worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_4 - C_8 -Alkyl unter Bildung eines 6-gliedrigen Ringes, der durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann.

R_3 C_2 - C_7 -Alkyl, und

R_4 Wasserstoff oder Methyl.

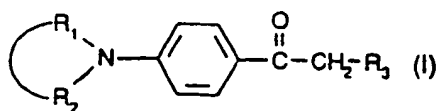
und insbesondere solche worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unter Einschluss des N-Atoms einen 6-gliedrigen Ring, welcher noch durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann, oder worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unter Einschluss des N-Atoms einen Morpholinyl-, Dimethylmorpholinyl-, Piperazinyl-, N-Methylpiperazinyl- oder 2,5-Dimethylpiperazinylrest, und insbesondere solche worin R_1 und R_2 zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Morpholinylrest bilden.

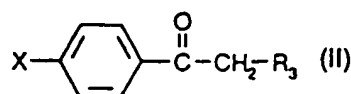
Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach einem neuen Verfahren, welches einen weiteren Gegenstand der Erfindung darstellt.

Dieses erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I:

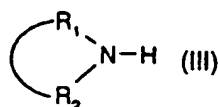


worin bedeuten

- 10 R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{20} -Alkylen welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann.
 R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, und
 R_4 Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_3 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl, besteht in der Aminolyse eines p-Halogenphenylalkylketons der
 15 Formel II



mit einem cyclischen Amin der Formel III



- 30 in Wasser bei einer Temperatur von mindestens 130°C in welchen Formeln X ein Halogenatom bedeutet und R_1 , R_2 und R_3 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben.
 Vorzugsweise wird als p-Halogenphenylalkylketon der Formel II ein solches verwendet worin X Brom und insbesondere Chlor bedeutet.
 35 Vorteilhaft ist die Menge an cyclischem Amin der Formel III im Ueberschuss, bezogen auf das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II, vorhanden. Dieser Ueberschuss beträgt vor allem etwa 2.5-20 insbesondere 2.5-12 Moläquivalente.
 Die Menge an Wasser liegt zwischen etwa 1 bis 100 vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2.5 bis 10 Moläquivalenten bezogen auf 1 Moläquivalent p-Halogenphenylalkylketon der Formel II; grössere Wassermengen sind aber auch nicht kritisch.
 40 Die Umsetzung wird vorteilhafterweise unter Druck (ca. 3-30 bar) in einem Druckkessel, vor allem in einem Hochdruckreaktor aus Stahl mit Flügelrührer, Manometer und Thermoelement durchgeführt. Es ist aber auch möglich die Reaktion ohne Druckkessel unter Rückfluss (ca. 105°C - 110°C) durchzuführen.
 Zweckmässig liegt die Temperatur in einem Temperaturbereich von etwa 140°C bis 240°C insbesondere 150°C bis 230°C. Arbeitet man mit dem p-Bromphenylalkylketon der Formel II so liegt der Temperaturbereich zwischen etwa
 45 140°C und 200°C vorteilhaft zwischen 160°C - 180°C, und arbeitet man mit dem p-Chlorphenylalkylketon der Formel II so liegt der Temperaturbereich zwischen etwa 180°C und 240°C, vorteilhaft zwischen 200°C und 230°C.
 Katalysatoren können, müssen aber nicht zugesetzt werden; diese beschleunigen die Reaktion zwar in einem gewissen Ausmass, aber andererseits vermindert ein Arbeiten ohne Katalysator ökologische Probleme und relativisiert die Vorteile eines Schwermetallzusatzes.
 50 Als Katalysatoren kommen vor allem in Betracht:
 Kupfer- oder Nickelverbindungen oder deren Salze, wie Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)jodid, Kupfer(II)bromid, Kupfer(II)chlorid, Kupfercarbonat, Kupfer(II)sulfat, Kupferoxid sowie Kupferpulver, oder Nickelacetat, Nickeloxid, Nickelchlorid und Nickelbromid.
 55 Diese Katalysatoren werden in Mengen von etwa 0.1-15 Gew.%, insbesondere 0.5 - 5 Gew.% bezogen auf 100.0 Gew.% p-Halogenphenylalkylketon der Formel II zugesetzt.
 Weitere Lösungsmittel sind im Prinzip zur Durchführung der Umsetzung nicht nötig, können aber mitverwendet werden; zweckmässig haben sich dabei hochsiedende und polare Lösungsmittel bewährt wie Diethylen glykol, Diethy-

lenglykolmonomethylether, Diethylglykoldimethylether, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol oder Phenoxyethanol

Die Umsetzung des cyclischenamins der Formel III mit dem p-Halogenphenylalkylketon der Formel II wird vor-
teilhafterweise derart durchgeführt, dass entweder:

- a) das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II im Reaktionsgefäß zusammen mit dem Wasser und dem cyclischen Amin vorgelegt wird und sofort bis zur Endtemperatur aufgeheizt wird, oder
- b) das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II wird im Reaktionsgefäß zusammen mit dem Wasser und dem Amin vorgelegt und langsam über Stunden während der Reaktion bis zur Endtemperatur aufgeheizt, oder
- c) das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II wird während der Reaktion, zweckmässig geschmolzen, zum Wasser und dem cyclischen Amin, das vorgängig auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt wurde, zudosiert. Diese Verfahrensvariante reduziert oder eliminiert vor allem das Risiko einer autokatalytischen Zersetzung bei sehr hohen Temperaturen. Beispielsweise kann so verfahren werden, dass alle Komponenten im Reaktionsgefäß vorgelegt werden und das p-Bromphenylalkylketon der Formel II in einem Temperaturbereich von etwa 140°C-190°C während Stunden zudosiert wird, wobei die Temperatur während etwa 3-12 Stunden vom tieferen Niveau allmählich aufs höhere Niveau erhöht wird, oder, dass das p-Chlorphenylalkylketon der Formel II in einem Temperaturbereich von etwa 180°C-230°C während Stunden zudosiert wird, wobei die Temperatur während etwa 3-12 Stunden vom tieferen Niveau allmählich aufs höhere Niveau erhöht wird.

Aus Sicherheitsgründen ist es zweckmässig die Akkumulation des p-Halogenphenylalkylketons unter Kontrolle zu halten.

Bevorzugte Verfahrens-Arbeitsweisen bestehen z.B. darin, dass 1 Teil (Teile sind hier und im folgenden auf Molmengen bezogen) p-Bromphenylalkylketon bzw. 1 Teil p-Chlorphenylalkylketon der Formel II worin R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C_2 - C_7 -Alkyl bedeutet mit 5 Teilen eines cyclischenamins der Formel III worin R_1 und R_2 zusammen C_4 - C_6 -Alkylen bedeuten, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann und R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und 5 Teile Wasser im Reaktionsgefäß vorgelegt werden und unter Druck bei einer Temperatur von etwa 160°C - 180°C bzw. 200°C - 230°C umgesetzt werden oder, dass 10 bis 20 Teile eines cyclischenamins der Formel III, worin R_1 und R_2 zusammen C_4 - C_6 -Alkylen bedeuten, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann und R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und 20 bis 40 Teile Wasser im Reaktionsgefäß vorgelegt werden, 2 bis 4 Teile p-Chlorphenylalkylketon der Formel II, worin R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C_2 - C_7 -Alkyl bedeutet zudosiert werden und unter Druck bei etwa 210°C - 230°C umgesetzt werden.

Die Aufarbeitung und Reinigung der neuen Phenyl-alkyl-Ketone der Formel I, welche mit einem cyclischen Amin substituiert sind, erfolgt nach bekannten Methoden, z.B. mittels Destillation, Kristallisation und Filtration.

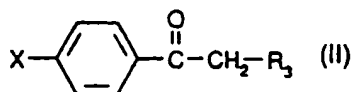
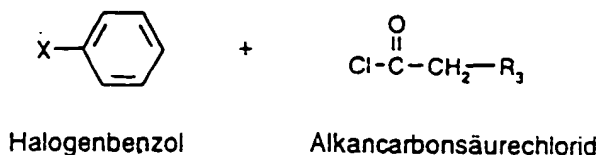
Die cyclischen Amine der Formel III sind bekannt, teilweise im Handel erhältlich, und können nach bekannter Art und Weise hergestellt werden (z.B. Houben-Weyl, Vol. 11/1 (1957) S. 26-29, 32-33 und 63-67; Org. Synth. Coll. Vol. 3, 307 (1955); JACS 109, 1496-1502 (1987) oder Tetrahedron Vol. 40, 1433-1456 (1984).

Beispielsweise handelt es sich um folgende Verbindungen: Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Piperazin, N-Methylpiperazin, 2,6-Dimethylmorpholin, Dimethylpiperidin, Dimethylpiperazin, Thiomorpholin, 4-Hydroxypiperidin, 3-Ethoxycarbonylpiperidin oder Hexamethylenimin.

Die p-Halogenphenylalkylketone der Formel II sind ebenfalls bekannt (z.B. Friedel-Crafts and related Reactions, Ed. C. A. Olah, J. Wiley and Sons, N.Y. (1964) Vol. 3, Parts 1+2; Chem. Rev. 55, 229 (1955); Org. Synth. Coll. Vol. 3, 14 (1955) und JACS 109, 7122 (1987).

Beispiele für einzelne Verbindungen sind: 1-(4-Bromphenyl)-n-butan-1-on, -n-pentan-1-on, -n-hexan-1-on, -n-heptan-1-on, -n-octan-1-on, -iso-nonan-1-on, 1-(4-Chlorphenyl)-n-butan-1-on und 1-(4-Chlorphenyl)-n-pentan-1-on.

Die Herstellung der p-Halogenphenylalkylketone der Formel II erfolgt nach bekannter Art und Weise z.B. mittels einer Friedel-Crafts-Reaktion aus einem Halogenbenzol und einem Alkylcarbonsäurechlorid nach folgendem Reaktionsschema:



p-Halogenphenylalkylketon

In diesen Formeln bedeutet X ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, und R_3 hat die weiter vorne angegebene Bedeutung.

Beide Edukte, das Halogenbenzol und das Alkancarbonsäurechlorid, sind bekannt.

Beispiele für Halogenbenzole sind vor allem das Monobrombenzol und insbesondere das Monochlorbenzol

Beispiele für Alkancarbonsäurechloride sind z.B. Buttersäurechlorid, Isobuttersäurechlorid, n-Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Capronsäurechlorid, Oenanthsäurechlorid, Caprylsäurechlorid, Pelargonsäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Arachinsäurechlorid, Eikosancarbonsäurechlorid und Behensäurechlorid.

Das gemäß der Umsetzung erhaltene p-Halogenphenylalkylketon der Formel II muss vor dessen weiteren Umsetzung mit dem cyclischen Amin der Formel III isoliert werden.

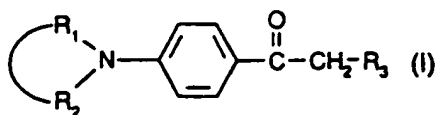
Es ist überraschend, und war aus der eingangs genannten Literatur nicht vorhersehbar, dass der Zusatz von Wasser zur Reaktion des p-Halogenphenylalkylketons der Formel II mit dem cyclischen Amin der Formel III sehr effizient die Bildung von farbigen Nebenprodukten und Verharzungen verhindert, und sehr reine, helle Produkte, die eine Reinheit von >99.0 % besitzen, erhalten werden.

Zudem bringt ein Arbeiten in Wasser, vor allem grosstechnisch, im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, ökologische Vorteile mit sich.

Es ist weiterhin überraschend, dass die Reaktion des p-Halogenphenylalkylketons der Formel II mit dem cyclischen Amin der Formel III, d.h. der Halogen-Austausch bei einem wenig aktivierten Benzolderivat so glatt und so schnell in Wasser verläuft.

Ferner ist es auch überraschend, dass die Aminolyse-Reaktion ohne zwingenden Zusatz eines Katalysators verläuft und hohe Ausbeuten von 88 % bis 96 % erzielt werden: durch die Abwesenheit eines Katalysators erspart man sich auch die Entfernung desselben aus dem Endprodukt, welches meistens ein zeitaufwendiges Verfahren ist.

Verwendet werden die Verbindungen der Formel I

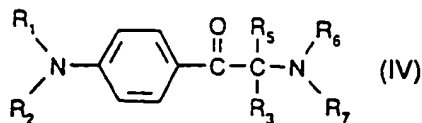


worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann.

R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, und

R_4 Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_3 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl, bzw. die Verbindungen erhalten gemäss dem genannten erfindungsgemässen Verfahren, vor allem zur Herstellung von radikalischen Photoinitiatoren der Formel IV



oder deren Säureadditionssalzen, worin bedeuten:

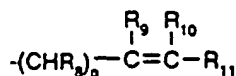
R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen, und/oder mit Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxymethyl, C_1 - C_4 -Alkoxyethyl, -COO(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl substituiert sein kann;

R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl.

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl;

R_5 entweder

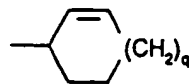
(a) ein Rest der Formel



worin p null oder 1 ist.

oder

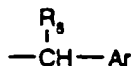
(b) ein Rest der Formel



ist, wobei q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet

oder

c) ein Rest der Formel



worin Ar einen unsubstituierten oder durch Halogen, OH, C_1 - C_{12} -Alkyl oder durch OH, Halogen, -N(R_{12})₂, - C_1 - C_{12} -Alkoxy, -COO(C_1 - C_{18} -Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder -OCO(C_1 - C_4)-Alkyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy, oder durch -COO(C_1 - C_{18} -Alkyl) oder -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy; -(OCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C_1 - C_8 -Alkylthio, Phenoxy, -COO(C_1 - C_{18} -Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furyl-, Thienyl- oder Pyridylrest bedeutet, worin n 1 - 20 ist.

in welchen Formeln

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet

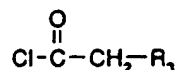
R_3 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl bedeutet, und

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder R_9 und R_{10} zusammen C_3 - C_7 -Alkylen sind.

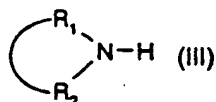
R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, -CN oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiertes C_2 - C_4 -Alkyl; C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeutet, R_7 C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, -CN oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiertes C_2 - C_4 -Alkyl; C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiertes Phenyl bedeutet oder R_7 zusammen mit R_3 C_1 - C_7 -Alkylen, C_7 - C_{10} -Phenylalkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C_2 - C_3 -Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, oder

R_6 und R_7 zusammen C_3 - C_7 -Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R_{13})-unterbrochen sein kann oder durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiert sein kann, wobei R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl, $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2CH_2COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, C_2 - C_3 -Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet.

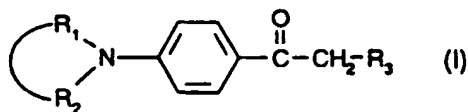
Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt so auf einfache, grosstechnisch sehr gut realisierbare, Art und Weise die Herstellung von Photoinitiatoren der Formel IV ausgehend von Monohalogenbenzol und einem Säurechlorid der Formel



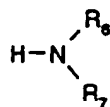
mittels einer Friedel-Crafts-Reaktion zu einem p-Halogenphenylalkyl-Keton der Formel II und dessen Aminolyse mit einem cyclischen Amin der Formel III



in Wasser bei einer Temperatur von mindestens 130°C in welchen Formeln X ein Halogenatom bedeutet und R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben, zu einem cyclischen Amin substituierten Phenyl-alkyl-Keton der Formel I

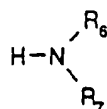


Halogenierung dieser Phenyl-alkyl-Keton-Verbindung der Formel I, Umsetzung mit einem Amin der Formel



anschliessender Umsetzung mit einer den Rest R_5 einführenden Verbindung und Stevens-Umlagerung unter basischen Konditionen.

Bei der Halogenierung der Phenyl-alkyl-Keton Verbindung der Formel I handelt es sich um eine α -Halogenierung mit z.B. Brom oder Chlor in einem Lösungsmittel wie z.B. Eisessig bei Raumtemperatur. Die anschliessende Aminierung mit einem Amin der Formel



5

worin R_5 und R_7 die weiter oben angegebene Bedeutung haben (z.B. Dimethylamin) wird in einem geeigneten Lösungsmittel z.B. Methyläthylketon durchgeführt. Anschliessend an die Aminierung erfolgt die Umsetzung mit einer die Gruppe R_5 einführenden Verbindung beispielsweise Benzylbromid, Benzylchlorid, Allylbromid oder Allylchlorid und daran anschliessend die Stevens-Umlagerung unter basischen Bedingungen, z.B. NaOH oder KOH.

10

Durch das Vorhandensein einer basischen Aminogruppe lassen sich die Photoinitiatoren der Formel IV durch Addition von Säuren in die entsprechenden Säureadditionssalze überführen. Die Säuren können anorganische oder organische Säuren sein. Beispiele für solche Säuren sind HCl, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 , Mono- oder Polycarbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Oelsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Weinsäure oder CF_3COOH , Sulfonsäuren wie z.B. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$, $p\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, Acrylsäure, Methacrylsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Benzoesäure.

15

Photoinitiatoren für radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind Verbindungen, welche bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in radikalische Bruchstücke zerfallen, welche die eigentlichen Initiatoren für die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindungen sind.

20

Diese Photoinitiatoren werden vor allem verwendet für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, für die Photohärtung von pigmentierten Systemen wie Druckfarben oder Weisslacke, für die Photohärtung von unpigmentierten Systemen, wie UV-härtbare Druckfarben, für die Herstellung von Photoresists und Druckplatten und für Aussenanstriche, die im Tageslicht oberflächlich nachhärten.

25

Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobomylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Weitere Beispiele hierfür sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetate, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

30

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol-, oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat.

35

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Polyether, acrylierte Polyurethane oder acrylierte Polyester. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

40

Häufig verwendet man Zweikomponenten-Gemische eines Prepolymeren mit einem mehrfach ungesättigten Monomeren oder Dreikomponentengemische, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass man ein Lösungsmittel verwenden muss.

45

Solche Zwei- und Dreikomponentensysteme auf der Basis eines Prepolymeren werden sowohl für Druckfarben als auch für Lacke, Photoresists oder andere photohärtbare Massen verwendet. Als Bindemittel für Druckfarben werden vielfach auch Einkomponenten-Systeme auf der Basis photohärtbarer Prepolymerer verwendet.

50

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresist werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 2 308 511 beschrieben sind.

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren bildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

55

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Bei-

solche hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon oder sterisch gehinderte Phenole. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, Phosphorverbindungen, quartäre Ammoniumverbindungen oder Hydroxylaminderivate verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation an die Oberfläche wandern. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon- oder Oxalanilid-Typ, zugesetzt werden. Noch besser ist der Zusatz von Lichtschutzmitteln, die UV-Licht nicht absorbieren, wie z.B. von sterisch gehinderten Aminen (HALS).

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der Photoinitiatoren der Formel IV zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, Benzoinetern, Benzilketalen, Monoacrylphosphinoxiden oder Bisacrylphosphinoxiden.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminbenzoesäure-ethylester, Michlers Keton oder Bisdiethylaminobenzophenon. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acyldumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.

Die Wirksamkeit der Photoinitiatoren lässt sich steigern durch Zusatz von Titanocenderivaten mit fluororganischen Resten, wie sie in den EP-A-122'223, 126'626 und 318'894 beschrieben sind, z.B. in einer Menge von 0.1 - 20 %. Beispiele für solche Titanocene sind Bis(methylcyclopentadienyl)-bis-(2,3,6-trifluorphenyl)-titan, Bis(cyclopentadienyl)-bis-(4-di-butylamino-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan, Bis(methylcyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-isoncyanat, Bis(cyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-trifluoacetat, Bis(methylcyclopentadienyl)-bis-(4-decyloxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan, Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan, Bis(methylcyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan, Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan und Bis(methylcyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan. Für diese Gemische eignen sich vor allem flüssige α -Aminoketone.

Die photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend

- A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, und
- B) mindestens einen Photoinitiator der Formel IV sowie
- C) gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe

kann für verschiedene Zwecke verwendet werden. In erster Linie ist ihre Verwendung in pigmentierten oder eingefärbten Systemen von Bedeutung, wie z.B. für Druckfarben, für photographische Reproduktionsverfahren, Bildaufzeichnungsverfahren und zur Herstellung von Reliefformen.

Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet sind Anstrichstoffe, die pigmentiert oder unpigmentiert sein können. Besonders wertvoll sind die Gemische in Weisslacken, worunter man durch TiO₂ pigmentierte Anstrichstoffe versteht. Das in den photohärtbaren Massen enthaltene Pigment kann ein anorganisches Pigment sein, wie z.B. Titandioxid (Rutil oder Anatas), Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Cadmiumgelb, Cadmiumrot oder Zinkweiss. Das Pigment kann ein organisches Pigment sein, wie z.B. ein Mono- oder Bisazopigment oder ein Metallkomplex davon, ein Phthalocyaninpigment, ein polycyclisches Pigment, wie z.B. ein Perylen-, Thioindigo-, Flavanthron-, Chinacridon-, Tetrachlorisindolinon- oder Triphenylmethan-Pigment. Das Pigment kann auch ein Russ sein oder ein Metallpulver, wie z.B. Aluminium- oder Kupferpulver. Das Pigment kann auch ein Gemisch von zwei oder mehreren verschiedenen Pigmenten sein, wie es zur Erzielung bestimmter Farbtöne üblich ist.

Das Pigment kann in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, bezogen auf die gesamte Masse, vorliegen; in Druckfarben liegen meist 10 - 30 % Pigment vor.

Weitere Einsatzgebiete sind die Strahlenhärtung von Photoresists, die Photovernetzung silberfreier Filme sowie die Herstellung von Druckplatten. Eine weitere Verwendung ist die für Aussenanstriche, die im Tageslicht oberflächlich nachhärten. In Photoresist oder reprographischen Filmen werden zur Farbgebung statt Pigmenten auch häufig Farbstoffe verwendet. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen handeln, beispielsweise Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Diese Farbstoffe sind in den verwendeten Konzentrationen in den jeweiligen Bindemitteln löslich. Die üblichen Konzentrationen sind 0.1 bis 20 %, vorzugsweise 1-5 Gew.%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Photoinitiatoren werden für die angeführten Anwendungsgebiete zweckmässig in Mengen von 0.1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise etwa 0.5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die photopolymerisierbare Zusammensetzung, angewendet.

Die Polymerisation erfolgt nach den bekannten Methoden der Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Licht.

das reich an kurzwelliger Strahlung ist. Als Lichtquellen sind z.B. Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, superaktinische Leuchtstoffröhren, Metallhalogenid-Lampen oder Laser geeignet, deren Emissionsmaxima im Bereich zwischen 250 und 450 nm liegen. Im Falle einer Kombination mit Photosensibilisatoren oder Ferrocenderivaten kann auch längerwelliges Licht oder Laserstrahlen bis 600 nm verwendet werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung ohne sie darauf zu limitieren.

Beispiel 1

In einem 1 l Hochdruckreaktor werden 121.7 g (0.30 Mol) 1-(4-Bromphenyl)butan-1-on und 348.5 g (4.0 Mol) Morpholin purum und 72.0 g (4.0 Mol) deionisiertes Wasser vorgelegt. Der Reaktor wird verschlossen und die Lösung wird in ca. 90 Minuten auf 170°C geheizt. Der Innendruck steigt von Null auf 5-6 bar und stabilisiert sich eine Stunde später bei 4-5 bar. Die Reaktionslösung wird ca. 28 Stunden bei ca. 170°C weitergerührt. Dann wird die Reaktionslösung abgekühlt und bei ca. 80°C dem Reaktor entnommen.

Die Reaktionslösung wird in einer Destillationsapparatur auf ca. 104°C erwärmt, um das Wasser abzudestillieren. Dann wird unter schwachem Vakuum das Morpholin abdestilliert. Nach beendeter Destillation wird 144.0 g (0.30 Mol) Natriummethylatlösung à 30 % in Methanol zugesetzt und die Suspension wird aufgeheizt, um das Methanol abzudestillieren. Nach beendeter Methanoldestillation wird die Reaktionsmischung evakuiert und das Morpholin abdestilliert. Bei ca. 80°C werden dann 90 g deionisiertes Wasser zugegeben und verrührt. Das Wasser wird dann abgetrennt. Die überstehende Phase (ca. 196 g Rohausbeute, ca. 105 % der Theorie) wird mit 150 ml (117.5 g) Isopropanol verdünnt, abgekühlt und zur Kristallisation angeimpft. Die Suspension wird bei ca. -10°C filtriert und mit kaltem Isopropanol nachgewaschen. Es werden 148.7 g 1-(4-Morpholinophenyl)-butan-1-on (79.6 % der Theorie) als hellbeige Kristalle mit einem Smp. 64.5°C - 65.5°C erhalten. Reinheit: >99.0 %.

Elementaranalyse:					
	%C		%H		% N
berechnet	72.07	berechnet	8.21	berechnet	6.00
gefunden	72.03	gefunden	8.29	gefunden	5.92

Aus dem Filtrat (Isopropanol) lassen sich weitere 19.3 g (ca. 10 % der Theorie) an 1-(4-Morpholinophenyl)-butan-1-on gewinnen.

Arbeitet man analog nach der Arbeitsweise von Beispiel 1, verwendet aber äquimolekulare Mengen der cyclischen Amine gemäss Tabelle 1 und äquimolekulare Mengen an 1-(4-Bromphenyl)-alkyl-ke-ton gemäss Tabelle 1 so werden die cyclischen Amin substituierten Phenyl-alkyl-Keton-Verbindungen gemäss der Tabelle 1 erhalten, deren physikalische Analysendaten ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben sind.

Tabelle 1

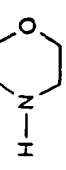
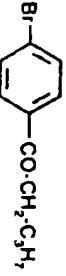
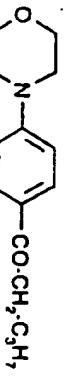
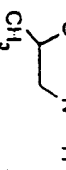
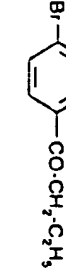
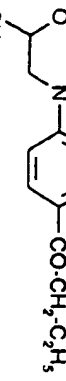
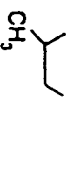


Bsp.	Cyclisches Amin	1-(4-Bromphenyl)-alkyl-Keton	Cyclisches Amin substituierendes Phenyl-alkyl-Keton	Physikalische Analysendaten			
				Smp. °C	% C	% H	% N
2				68,5-70,5	ber. 72,84 gef. 72,86	8,56 8,76	5,66 5,36
3				90,2-91,7	ber. 73,54 gef. 73,57	8,87 8,85	5,36 5,28
4				76,7-77,3	ber. 74,15 gef. 74,15	9,15 9,18	5,09 5,04

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Cyclisches Amin	1-(4-Bromphenyl)-alkyl-Keton	Cyclisches Amin substituiertes Phenyl-alkyl-Keton	Physikalische Analysendaten			
				Smp. °C	% C	% H	% N
5				67-69	ber. 72,38 gef. 72,44	8,68 8,51	12,06 12,01
6				61-65,2	ber. 73,13 gef. 73,22	9,00 9,06	11,37 11,35
7				96-98	ber. 73,13 gef. 73,17	9,00 9,03	11,37 11,34
8				74,1-76,8	ber. 73,81 gef. 74,04	9,29 9,27	10,76 10,65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

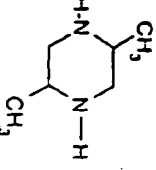
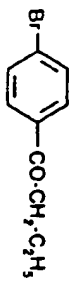
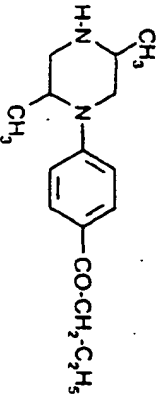

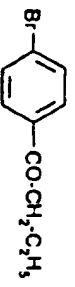
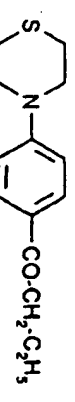
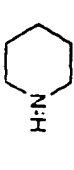
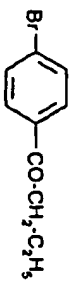


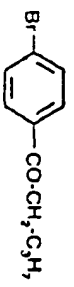

Bsp.	Cyclisches Amin	1-(4-Bromphenyl)-alkyl-Keton	Cyclisches Amin substituiertes Phenyl-alkyl-Keton	Physikalische Analysendaten			
				Smp. °C	% C	% H	% N
9				74,6-76,7	ber. 73,81 gef. 74,03	9,29 9,55	10,76 10,76
10				27-31	ber. 67,43 gef. 67,50	7,68 7,85	5,62 5,75
11				47,5-49,5	ber. 77,88 gef. 77,66	9,15 9,27	6,05 5,95
12				56,8-60,1	ber. 78,32 gef. 78,33	9,45 9,42	5,71 5,57

Tabelle 1 (Fortsetzung)

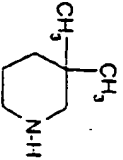
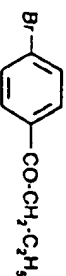
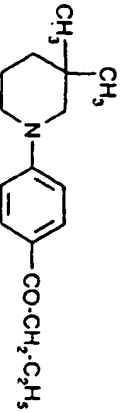
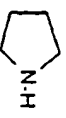
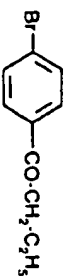

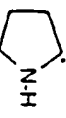
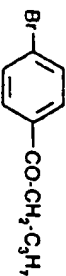

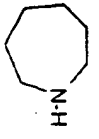
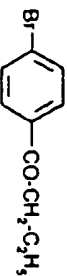
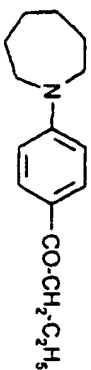

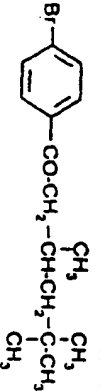
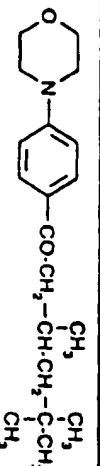
Bsp.	Cyclisches Amin	1-(4-Bromphenyl)-alkyl-Keton	Cyclisches Amin substituertes Phenyl-alkyl-Keton	Physikalische Analysendaten			
				Smp. °C	% C	% H	% N
13				47-48,7	ber. 78,72 gef. 78,61	9,71 9,90	5,40 5,31
14				83,5-85,3	ber. 77,38 gef. 77,25	8,81 8,89	6,45 6,40
15				83-84,7	ber. 77,88 gef. 77,80	9,15 9,34	6,05 6,01
16				32-34	ber. 78,32 gef. 78,23	9,45 9,37	5,71 5,64

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Cyclisches Amin	1-(4-Bromphenyl)-alkyl-Keton	Cyclisches Amin substituiertes Phenyl-alkyl-Keton	Physikalische Analysendaten			
				Smp. °C	% C	% H	% N
17				55,5-57,2	ber. 78,72 gef. 78,61	9,71 9,83	5,40 5,53
18				66-67	ber. 73,53 gef. 73,53	8,87 8,85	5,36 5,25
19				55-56	ber. 74,14 gef. 74,17	9,15 9,22	5,09 4,93
20				59-60	ber. 74,70 gef. 74,20	9,40 9,38	4,84 4,41

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Cyclisches Amin	1-(4-Bromphenyl)-alkyl-Keton	Cyclisches Amin substituertes Phenyl-alkyl-Keton	Physikalische Analysendaten			
				Smp. °C	% C	% H	% N
21				76-77,8	ber. 75,21 gef. 75,25	9,63 9,69	4,61 4,31

.. % S berechnet: 12,86 gefunden: 12,97

Beispiel 22

In einem 1 l Hochdruckreaktor werden 392.1 g (4.50 Mol) Morpholin purum und 162.0 g (9.00 Mol) deionisiertes Wasser vorgelegt. Der Reaktor wird verschlossen und die Lösung wird unter Rühren in ca. 1 Stunde auf 220°C geheizt, wobei der Innendruck auf 20 bar steigt. Dann werden während fünf Stunden 164.4 g (0.90 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)butan-1-on gleichmässig bei 220°C zudosiert. Am Ende des Zudosierens ist der Druck auf ca. 13 bar gefallen und die Reaktion ist über 80 % abgelaufen. Das Reaktionsgemisch wird weitere fünf Stunden bei 220°C nachgerührt. Der Druck sinkt langsam auf 17 bar. Dann lässt man auf 80°C abkühlen.

Mit 75.6 g (0.945 Mol) Natronlauge à 50 % wird das Morpholinsalz neutralisiert. Unter reduziertem Vakuum wird bei 80°C - 100°C ein Morpholin-Wasser-Gemisch abdestilliert. Dann werden 180 g deionisiertes Wasser und 203 g Siedegrenzenbenzin (110°C - 140°C Siedebereich) zugegeben. Das Gemisch wird bei 80°C über wenig Aktivkohle klarfiltriert. Die Wasserphase wird bei 80°C abgetrennt. Das Produkt wird aus dem Siedegrenzenbenzin auskristallisiert, filtriert und getrocknet. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 200.6 g 1-(4-Morpholinophenyl)-butan-1-on (ca. 95.5 % der Theorie). Das beige Produkt hat eine Reinheit von >99.0 %, der Schmelzpunkt liegt bei 64.8°C. Im Filtrat sind nur Produkt und Edukt feststellbar.

Elementaranalyse:					
	%C		%H		% N
berechnet	72.07	berechnet	8.21	berechnet	6.00
gefunden	72.09	gefunden	8.26	gefunden	5.86

Beispiel 23:

In einem 1 l Hochdruckreaktor werden 392.1 g (4.50 Mol) Morpholin purum und 162.0 g (9.00 Mol) deionisiertes Wasser vorgelegt. Der Reaktor wird verschlossen und in ca. 60 Minuten auf 215°C - 220°C aufgeheizt. Der Druck erreicht 19.9 bar. Dann werden 164.4 g (0.90 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-butan-1-on in flüssiger Form mit einer Druckpumpe zudosiert und die Temperatur bei 215°C - 220°C gehalten.

Dauer der Dosierzeit: 3 Stunden. Der Druck sinkt auf 18.5 bar. Anschliessend wird während 3 weiteren Stunden bei 215°C - 220°C nachgerührt. Der Druck sinkt auf 17.8 bar. Anschliessend wird auf ca. 80°C abgekühlt.

Die Reaktionslösung wird in eine Destillationsapparatur transferiert und mit 36.0 g (0.90 Mol) Natriumhydroxid in Perlenform versetzt. Dann wird das Wasser zwischen 70°C und 90°C unter reduziertem Druck abdestilliert und anschliessend auch das Morpholin. Das Endvacuum ist ca. 30 mbar. Anschliessend wird die Apparatur mit Stickstoff entlastet und es werden bei ca. 88°C 171.8 g deionisiertes Wasser und 30.2 g Toluol zugesetzt. Nach dem Verrühren wird das Wasser abgetrennt und das Toluol abdestilliert. Die Reaktionslösung wird warm mit 152.9 g Isopropanol versetzt und bei ca. 65°C heiss über einen Druckfilter geklärt. Die Isopropanollösung wird gekühlt und angemipft. Die Suspension wird bei ca. 0°C filtriert und mit kaltem Isopropanol nachgewaschen. Es werden 186.7 g 1-(4-Morpholinophenyl)-butan-1-on (88.9 % der Theorie) als hellbeige Kristalle mit einem Smp.: 64.4°C - 65.5°C erhalten.

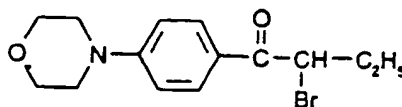
Beispiel 24:

In einem 1 l Hochdruckreaktor werden 164.4 g (0.90 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)butan-1-on, 392.1 g (4.50 Mol) Morpholin purum, 162.0 g (9.00 Mol) deionisiertes Wasser und 0.89 g (0.90 mMol) Kupfer-1-chlorid vorgelegt. Der Reaktor wird verschlossen und die Lösung wird unter Rühren in ca. 1 Stunde auf 180°C geheizt. Dann wird langsam weitergeheizt und pro Stunde die Temperatur um ca. 10°C erhöht. In vier Stunden werden 220°C und ein Druck von 20 bar erreicht. Dann lässt man weitere fünf Stunden bei 220°C nachreagieren. Der Druck sinkt dabei langsam auf 17 bar. Dann lässt man auf 80°C abkühlen.

Mit 75.6 g (0.945 Mol) Natronlauge à 50 % wird das Morpholinsalz neutralisiert und der Katalysator gefällt. Unter reduziertem Vakuum wird bei 80°C - 100°C ein Morpholin-Wasser-Gemisch abdestilliert. Dann werden 180 g deionisiertes Wasser und 203 g Siedegrenzenbenzin (110°C - 140°C Siedebereich) zugegeben. Das Gemisch wird bei 80°C über wenig Aktivkohle klarfiltriert um den Katalysator zu entfernen. Die Wasserphase wird bei 80°C abgetrennt. Das Produkt wird aus dem Siedegrenzenbenzin auskristallisiert, filtriert und getrocknet. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 199.8 g 1-(4-Morpholinophenyl)-butan-1-on (ca. 95.2 % der Theorie). Das beige Produkt besitzt eine Reinheit von >99.0 %, der Schmelzpunkt liegt bei 64.8°C. Im Filtrat sind nur Produkt und Edukt feststellbar.

Beispiel 25.

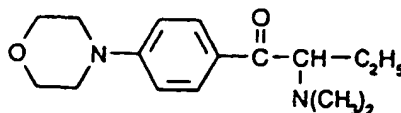
a) 2-Brom-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on



In einem 2.5 l Sulfierkolben werden 466.6 g (2 Mol) 1-(4-Morpholinophenyl)-butan-1-on gemäss Beispiel 1 in 600 ml (10.5 Mol) Eisessig gelöst. Die Temperatur sinkt dabei auf 5°C. Unter schwacher Kühlung werden in ca. 2.5 Stunden bei Raumtemperatur 319.6 g (2 Mol) Brom zugetropft. Das Ende der Bromierung wird mit einem Dünnschichtchromatogramm überprüft. Dann wird die Reaktionslösung mit 300 g Eis versetzt und dazu wird unter guter Kühlung in einer Stunde eine Natronlaugenlösung, hergestellt aus 1600 g (12 Mol) Natronlauge und 600 g Eis, zugetropft. Die gelbe Suspension hat ca. pH 6, wird filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Kristalle werden getrocknet. Sie schmelzen bei 99°C bis 102°C. Die Ausbeute ist 631.2 g von 2-Brom-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

Elementaranalyse	%C	%H	%N	%Br
berechnet	53.66	5.81	4.49	25.59
gefunden	53.23	5.73	4.24	25.50

b) 2-Dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on

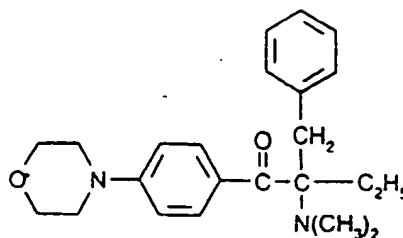


In einem 2.5 l Sulfierkolben werden 312.2 g (1 Mol) 2-Brom-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on gemäss a) oben mit 600 ml Methyläthylketon versetzt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Zur erhaltenen Lösung gibt man 207.3 g (1.5 Mol) Kaliumcarbonat und leitet bei 50°C innerhalb 1.5 Stunden unter Niveau 56.6 g (1.3 Mol) gasförmiges Dimethylamin in die Suspension ein. Dann lässt man noch weitere 4 bis 5 Stunden nachreagieren, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr nachweisbar ist. Die Suspension wird dann mit 550 ml Wasser versetzt und verrührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die 900 ml organische Phase, enthaltend 2-Dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on, wird unverändert in der nächsten Reaktionsstufe eingesetzt.

In einem Parallelversuch wird die organische Phase eingeeengt. Die erhaltenen Kristalle werden aus Hexan umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 235.1 g hellgelbe Kristalle, die bei 53°C bis 56°C schmelzen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes, 2-Dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on, stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

Elementaranalyse	%C	%H	%N
berechnet	69.53	8.75	10.14
gefunden	68.91	8.59	9.74

c) 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on

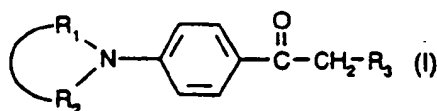


In einem 2.5 l Sulfierkolben werden 900 ml Lösung (1 Mol) von 2-Dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on gemäss b) oben wieder auf 50°C erwärmt. Dann werden in 20 Minuten 179.7 g (1.05 Mol) Benzylbromid zugetropft. Dann lässt man noch weitere 3 bis 4 Stunden bei 50°C nachrühren, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr nachweisbar ist. Nun wird die Temperatur auf 60°C erhöht und innert 45 Minuten werden portionenweise 80 g (2 Mol) Natriumhydroxidpulver zugegeben. Anschliessend wird noch 1 bis 2 Stunden bei 50°C weitergerührt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr nachweisbar ist. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 ml Wasser versetzt und verrührt. Die Wasserphase wird abgetrennt und die organische Phase am Vacuumrotationsverdampfer eingeengt. Im Kolben bleiben 378.3 g gelbliches Rohprodukt von 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on, das bei 102°C bis 110°C schmilzt. Das Rohprodukt wird in 600 ml Ethanol heiss gelöst, abgekühlt, kristallisiert, filtriert und mit kaltem Ethanol nachgewaschen. Die Kristalle werden getrocknet. Sie schmelzen bei 114°C bis 115°C und sind im Gas- und im Dünnschichtchromatogramm rein. Die Ausbeute ist 299.0 g von 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 22.4 g an reinem Produkt isolieren. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reinproduktes stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

Elementaranalyse	%C	%H	%N
berechnet	75.38	8.25	7.64
gefunden	75.23	8.21	7.58

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann, R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, und R_4 Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_3 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl, wobei wenn R_1 und R_2 zusammen unsubstituiertes Tetramethylen bedeuten, R_3 nicht unsubstituiertes C_6 -Alkyl bedeutet.

2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unsubstituiertes oder durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxymethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-methyl, -COO(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl substituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann, R_3 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl.

und

 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_4 - C_{12} -Alkyl, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann.

R_3 C_2 - C_{10} -Alkyl, und

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, Allyl, Benzyl oder C_2 - C_3 -Hydroxyalkyl.

4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

R_1 und R_2 zusammen unter Einschluss des N-Atoms einen 6-gliedrigen Ring, welcher noch durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann, bedeutet und R_3 und R_4 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

5. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen C_4 - C_6 -Alkyl, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann.

R_3 unverzweigtes und verzweigtes, unsubstituiertes C_2 - C_7 -Alkyl, und

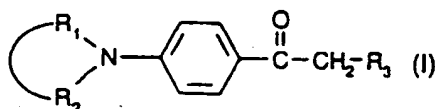
R_4 Wasserstoff oder Methyl.

6. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

R_1 und R_2 zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Morpholinylrest, und

R_3 unsubstituiertes C_2 - C_{10} -Alkyl bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

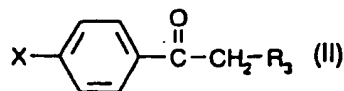


worin bedeuten:

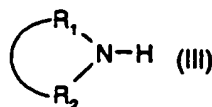
R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann.

R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, und

R_4 Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_3 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl, durch Aminolyse eines p-Halogenphenylalkylketons der Formel II

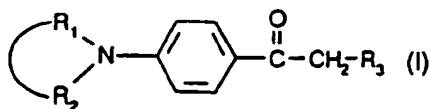


mit einem cyclischen Amin der Formel III



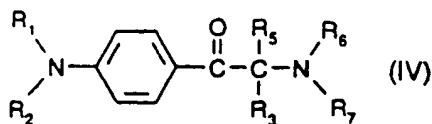
in Wasser bei einer Temperatur von mindestens 130°C in welchen Formeln X ein Halogenatom bedeutet und R_1 , R_2 und R_3 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben

8. Verfahren gemäss Anspruch 7 gekennzeichnet durch die Verwendung eines p-Halogenphenylalkylketons der Formel II, worin X Chlor oder Brom bedeutet und R_3 die unter Formel I angegebene Bedeutung hat.
9. Verfahren gemäss der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an cyclischem Amin der Formel III zwischen etwa 2,5-12 Moläquivalente bezogen auf das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II beträgt.
10. Verfahren gemäss der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Wasser zwischen etwa 1-100 Moläquivalenten bezogen auf das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II beträgt.
11. Verfahren gemäss den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion unter Druck in einem Druckkessel durchgeführt wird.
12. Verfahren gemäss den Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in einem Bereich von etwa 140°C - 240°C liegt.
13. Verfahren gemäss den Ansprüchen 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II im Reaktionsgefäss zusammen mit dem Wasser und dem cyclischen Amin vorgelegt wird und entweder sofort oder langsam während der Reaktion bis zur Endtemperatur aufgeheizt wird.
14. Verfahren gemäss den Ansprüchen 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Halogenphenylalkylketon der Formel II während der Reaktion zum Wasser und dem cyclischen Amin, das vorgängig auf die Reaktionstemperatur geheizt wurde, zudosiert wird.
15. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass 1 Teil p-Bromphenylalkylketon oder 1 Teil p-Chlorphenylalkylketon der Formel II, worin R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C_2 - C_7 -Alkyl bedeutet, mit 5 Teilen eines cyclischenamins der Formel III, worin R_1 und R_2 zusammen C_4 - C_6 -Alkylen bedeuten, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann und R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und 5 Teile Wasser im Reaktionsgefäss vorgelegt werden und unter Druck bei einer Temperatur von etwa 160°C - 180°C im Fall von p-Bromphenylalkylketon bzw. von etwa 200°C - 230°C im Fall von p-Chlorphenylalkylketon umgesetzt werden.
16. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 20 Teile eines cyclischenamins der Formel III, worin R_1 und R_2 zusammen C_4 - C_6 -Alkylen bedeuten, das durch eine -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppe unterbrochen sein kann und R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und 20 bis 40 Teile Wasser im Reaktionsgefäss vorgelegt werden, 2 bis 4 Teile p-Chlorphenylalkylketon der Formel II, worin R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C_2 - C_7 -Alkyl bedeutet, zudosiert werden und unter Druck bei etwa 210°C - 230°C umgesetzt werden.
17. Verwendung der Verbindungen der Formel I



worin bedeuten:

R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{20} -Alkylen, welches durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen sein kann, R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, und R_4 Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_3 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl, bzw. der Verbindungen erhalten gemäss den Verfahren der Ansprüche 13 bis 23 zur Herstellung von Photoinitiatoren der Formel IV



oder deren Säureadditionssalze, worin bedeuten:

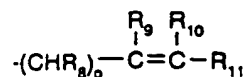
R_1 und R_2 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C_3 - C_{20} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R_4)-Gruppen unterbrochen, und/oder mit Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxymethyl, C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, -COO(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl substituiert sein kann;

R_3 unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl;

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl;

R_5 entweder

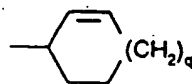
(a) ein Rest der Formel



worin p null oder 1 ist,

oder

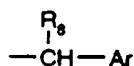
(b) ein Rest der Formel



ist, wobei q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet

oder

c) ein Rest der Formel



worin Ar einen unsubstituierten oder durch Halogen, OH, C_1 - C_{12} -Alkyl, oder durch OH, Halogen, -N(R_{12})₂, - C_1 - C_{12} -Alkoxy, -COO(C_1 - C_{18} -Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder -OCO(C_1 - C_4)-Alkyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy, oder durch -COO(C_1 - C_{18} -Alkyl) oder -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy; -(OCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C_1 - C_8 -Alkylthio, Phenoxy, -COO(C_1 - C_{18} -Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Feryl-, Thienyl- oder Pyridylrest bedeutet, worin n 1 - 20 ist,

in welchen Formeln

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet,

R_8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl bedeutet, und

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder R_9 und R_{10} zusammen C_3 - C_7 -Alkyl sind,

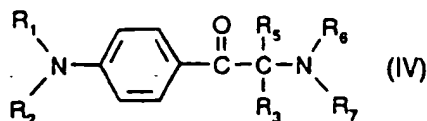
R_6 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, -CN oder -COO(C_1 - C_4 -Alkyl) substituiertes C_2 -

C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet.

R₇ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet oder R₇ zusammen mit R₃ C₁-C₇-Alkylen, C₇-C₉-Phenylalkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C₂-C₃-Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, oder

R₅ und R₇ zusammen C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₁₃)-unterbrochen sein kann oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sein kann, wobei R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), C₂-C₃-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet.

18. Verfahren zur Herstellung von Photoinitiatoren der Formel IV



oder deren Säureadditionssalze, worin bedeuten:

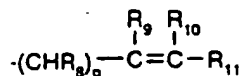
R₁ und R₂ zusammen unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkylen, das durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R₄)-Gruppen unterbrochen, und/oder mit Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxymethyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl, -COO(C₁-C₄-Alkyl) oder Phenyl substituiert sein kann;

R₃ unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl;

R₄ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl;

R₅ entweder

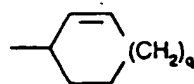
(a) ein Rest der Formel



worin p null oder 1 ist,

oder

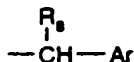
(b) ein Rest der Formel



ist, wobei q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet

oder

c) ein Rest der Formel



worin Ar einen unsubstituierten oder durch Halogen, OH, C₁-C₁₂-Alkyl, oder durch OH, Halogen, -N(R₁₂)₂, -C₁-C₁₂-Alkoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder -OCO(C₁-C₄)-Alkyl substituiertes C₁-

C₁-Alkyl: C₁-C₁₂-Alkoxy, oder durch -COO(C₁-C₁₃-Alkyl) oder -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ substituiertes C₁-C₄-Alkoxy: -(CCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C₁-C₃-Alkylthio, Phenoxy, -COO(C₁-C₁₃-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furyl-, Thienyl- oder Pyridylrest bedeutet, worin n 1 - 20 ist.

in welchen Formeln

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet.

R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl bedeutet, und

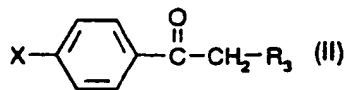
R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten oder R₉ und R₁₀ zusammen C₃-C₇-Alkylen sind.

R₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl: C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet.

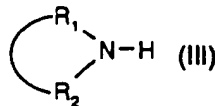
R₇ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl: C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet oder R₇ zusammen mit R₃ C₁-C₇-Alkylen, C₇-C₁₀-Phenylalkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C₂-C₃-Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, oder

R₅ und R₇ zusammen C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₁₃)-unterbrochen sein kann oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sein kann, wobei R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), C₂-C₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet.

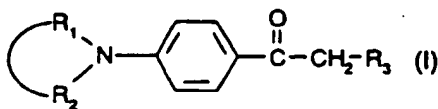
durch Aminolyse eines p-Halogenphenylalkylketons der Formel II



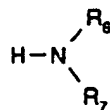
mit einem cyclischen Amin der Formel III



in Wasser bei einer Temperatur von mindestens 130°C in welchen Formeln X ein Halogenatom bedeutet, und R₁, R₂ und R₃ die oben angegebene Bedeutung haben, zu einem cyclischen Amin substituierten Phenyl-alkyl-Keton der Formel I



Halogenierung dieser Phenyl-alkyl-Keton Verbindung der Formel I, Umsetzung mit einem Amin der Formel



anschliessender Umsetzung mit einer den Rest R_3 einführenden Verbindung und Stevens-Umlagerung unter basischen Konditionen.

- 5 19. Verwendung der Photoinitiatoren der Formel IV gemäss Anspruch 17 bzw. der gemäss dem Verfahren des Anspruches 13 erhaltenen Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.
20. Verwendung der Photoinitiatoren der Formel IV gemäss Anspruch 17 bzw. der gemäss dem Verfahren des Anspruches 13 erhaltenen Photoinitiatoren für die Photohärtung von pigmentierten Systemen wie Druckfarben oder Weisslacke, für die Photohärtung von unpigmentierten Systemen, wie UV-härtbare Druckfarben für die Herstellung von Photoresists und Druckplatten und für Aussenanstriche, die im Tageslicht oberflächlich nachhärten.
- 10 21. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend
 - A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, und
 - 15 B) mindestens einen Photoinitiator der Formel IV gemäss Anspruch 17, bzw. mindestens einen gemäss dem Verfahren des Anspruches 13 erhaltenen Photoinitiator, sowie
 - C) gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe.

20

25

30

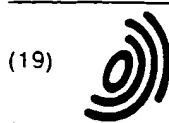
35

40

45

50

55



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 805 152 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
28.01.1998 Patentblatt 1998/05(51) Int Cl 6: C07D 295/10, C07D 295/12,
C07D 265/28, C07D 241/04,
C07D 211/14(43) Veröffentlichungstag A2:
05.11.1997 Patentblatt 1997/45

(21) Anmeldenummer: 97810255.6

(22) Anmeldetag: 24.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

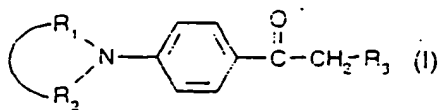
(30) Priorität: 03.05.1996 CH 1138/96

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)(72) Erfinder:
• Hüsler, Rinaldo
3184 Wünnewil (CH)
• Schwabe, Rudolf
3076 Worb (CH)
• Luisoli, Reto
4434 Hölstein (CH)

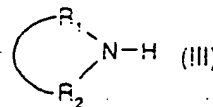
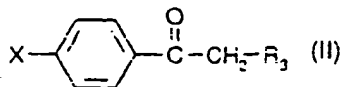
(54) Cyclisches Amin substituiertes Phenyl-alkyl-Keton und Verfahren zu dessen Herstellung

(57) Neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

mit einem cyclischen Amin der Formel III



durch Aminolyse eines p-Halogenphenylalkylketons der Formel II



in Wasser bei einer Temperatur von mindestens 130°C in welchen Formeln X ein Halogenatom bedeutet und R₁, R₂ und R₃ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, sowie die neuen Verbindungen der Formel I und deren Verwendung zur Herstellung von Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

EP 0 805 152 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 81 0255

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X, Y, D	EP 0 138 754 A (CIBA GEIGY AG) 24. April 1985 siehe insbesondere Seiten 17, 20, 23-24 ---	1-6, 17, 18	C07D295/10 C07D295/12 C07D265/28 C07D241/04 C07D211/14
Y, D	EP 0 284 561 A (CIBA GEIGY AG) 28. September 1988 * Seite 12 *	1-6, 17, 18	
X	EP 0 376 207 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 18. Juli 1990 Seite 2, Formel I' und z.B. Examples 69 und 71 ---		
X	EP 0 401 715 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 12. Dezember 1990 siehe insbesondere Seiten 11-12 ---		
X	GB 1 164 608 A (BAMFORD) 17. September 1969 Seite 2, Formel V und z.B. Seite 6, Zeilen 7-8 ---		
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 10, 7. März 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 85724k, BARTULIN ET AL.: "Synthesis and mesogenic properties of ..." XP002038120 3 J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1987, (12) 1881-1886 * Zusammenfassung *	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C07D
X	ISHIHARA ET AL.: "Central cholinergic agents ..." CHEM. PHARM. BULL., Bd. 41, Nr. 3, 1993, Seiten 529-538, XP002038119 siehe z.B. Seite 533, table II ---	1	

-/--

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Rechercheort	Recherchezeitraum	Rechercheur
MÜNCHEN	20. August 1997	Steendijk, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
<p>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderer Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund D nichttechnische Offenbarung P Zwischenliteratur</p>		
<p>* der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderen Gründen angeführtes Dokument 2 Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		



**Europäisches
Patentamt**

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 81 0255

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US 3 317 538 A (FREED) 2.Mai 1967 * das ganze Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
<p>Gervorgliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Rechercheort	Datum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	20.August 1997	Steendijk, M	
<p>KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE</p> <p>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur</p> <p>* der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>8. Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			